

V

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Januar 2001 (18.01.2001)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/04391 A1

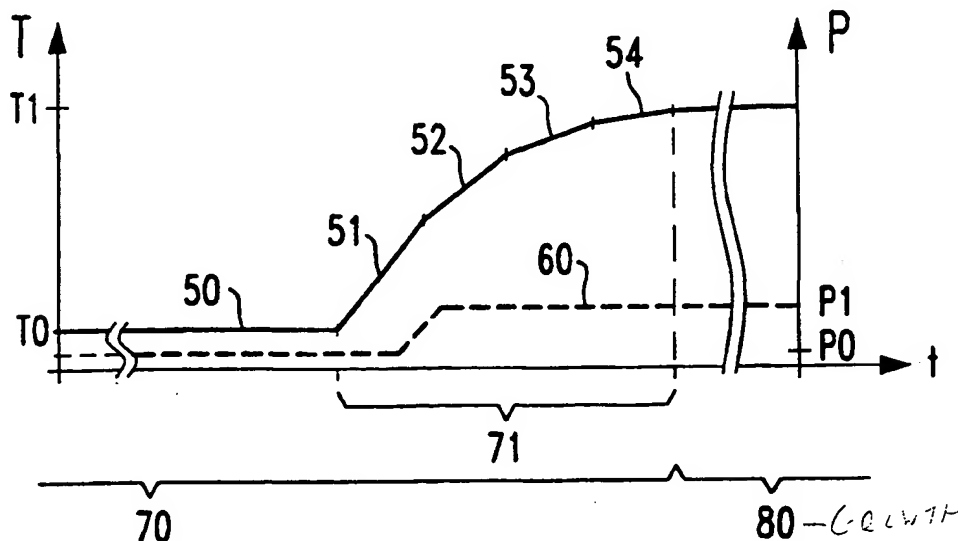
PCT

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C30B 23/00, (72) Erfinder; und
29/36 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEIN, Rene [FR/DE];
Waldstrasse 7a, D-91341 Röttenbach (DE). KUHN, Har-
ald [DE/DE]; Forchheimer Strasse 5, D-91056 Erlangen
(DE). VÖLKL, Johannes [DE/DE]; Hofer Strasse 4,
D-91056 Erlangen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/02174
- (22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juli 2000 (04.07.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE-
SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München
(DE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 31 333.4 7. Juli 1999 (07.07.1999) DE (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SUBLIMATION GROWTH METHOD FOR AN SiC MONOCRYSTAL WITH GROWTH-PRESSURE HEATING

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SUBLIMATIONSZÜCHTUNG EINES SiC-EINKRISTALLS MIT AUFHEIZEN UNTER
ZÜCHTUNGSDRUCK



(57) Abstract: The invention relates to a method for sublimation growth of an SiC monocrystal involving the use of a crucible with a solid SiC supply and an SiC seed crystal, whereby the SiC monocrystal is grown on said crucible. The crucible is evacuated during a start phase (70) prior to the actual growth phase (80), whereupon it is filled with a protective gas until growth pressure (P1) is obtained therein. The crucible is initially heated to an intermediate temperature (T0). It is subsequently heated up to growth temperature (T1) in a heating phase (71) with a heating-up rate of no more than 20 °C/min. Controlled germination on the SiC seed crystal can thus be obtained during said heating-up phase (71).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/04391 A1

**Veröffentlicht:**

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Bei dem Verfahren zur Sublimationszüchtung eines SiC-Einkristalls wird ein Tiegel mit einem Vorrat aus festem SiC und einem SiC-Keimkristall, auf den der SiC-Einkristall aufwächst, während einer der eigentlichen Züchtungsphase (80) vorgeschalteten Startphase (70) evakuiert und dann mit einem Schutzgas befüllt, bis im Tiegel ein Züchtungsdruck (P1) erreicht ist. Außerdem wird der Tiegel zunächst auf eine Zwischentemperatur (T0) und dann in einer Aufheizphase (71) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von höchstens 20 °C/min auf eine Züchtungstemperatur (T1) erhitzt. Dadurch wird bereits in der Aufheizphase (71) ein kontrolliertes Ankeimen auf dem SiC-Keimkristall erreicht.

Beschreibung

Verfahren zur Sublimationszüchtung eines SiC-Einkristalls mit Aufheizen unter Züchtungsdruck

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Sublimationszüchtung wenigstens eines SiC-Einkristalls, bei dem ein Vorrat aus festem Siliciumcarbid (SiC) in einen Vorratsbereich eines Tiegels und mindestens ein SiC-Keimkristall in mindestens
10 einen Kristallbereich des Tiegels eingebracht werden, der Tiegel während einer Startphase auf Züchtungsbedingungen gebracht wird und der SiC-Einkristall während einer Züchtungsphase gezüchtet wird, indem das feste SiC des Vorrats zumindest teilweise sublimiert und in eine SiC-Gasphase mit SiC-
15 Gasphasenkomponenten überführt wird, sowie die SiC-Gasphasenkomponenten zumindest teilweise zu dem SiC-Keimkristall transportiert und dort als aufwachsender SiC-Einkristall abgeschieden werden. Ein derartiges Verfahren zur Sublimationszüchtung eines SiC-Einkristalls ist beispielsweise aus der
20 DE 32 30 727 C2 bekannt.

Bei dem bekannten Verfahren wird festes Siliciumcarbid (SiC), das sich in einem Vorratsbereich befindet, auf eine Temperatur zwischen 2000°C und 2500°C erhitzt und damit sublimiert.
25 Eine durch die Sublimation entstehende SiC-Gasphase enthält als SiC-Gasphasenkomponenten unter anderem reines Silicium (Si) sowie die Carbidgebindungen Si_2C , SiC_2 und auch SiC. Das Gasgemisch dieser SiC-Gasphase diffundiert durch eine poröse Graphitwand in einen Reaktions- oder Kristallbereich,
30 in dem sich ein SiC-Keimkristall befindet. Auf diesem kristallisiert Siliciumcarbid aus der SiC-Gasphase bei einer Kristallisationstemperatur zwischen 1900°C und 2000°C aus. In dem Kristallbereich befindet sich neben dem Gasgemisch der SiC-Gasphase auch ein Schutzgas, vorzugsweise Argon (Ar).
35 Über eine entsprechende Einleitung dieses Argon-Gases wird ein im Kristallbereich gewünschter Züchtungsdruck zwischen 1 mbar und 5 mbar eingestellt. Der Gesamtdruck im Kristall-

bereich setzt sich aus dem Dampfpartialdruck der SiC-Gasphase und dem Dampfpartialdruck des Argon-Gases zusammen.

5 Vor dem Beginn der eigentlichen Zuchtungsphase wird der Tiegel und damit auch die Tiegelinnenzone auf eine Zuchtungs-
temperatur erhitzt. Während dieser Aufheizphase wird in dem
Tiegel durch Befüllung mit einem Schutzgas, beispielsweise
mit Argon, ein Aufheizdruck eingestellt, der deutlich über
10 einem später während der Zuchtungsphase verwendeten Zuchtungsdruck liegt. Nach Erreichen der Zuchtungstemperatur wird
der Druck dann durch Abpumpen auf den erheblich niedrigeren
Zuchtungsdruck reduziert.

Auch in der EP 0 389 533 B1 wird ein Verfahren zur Sublimationszuchtung eines SiC-Einkristalls beschrieben, bei dem ein
15 Tiegel vor der Zuchtungsphase auf eine Zuchtungstemperatur in der Größenordnung von 2200°C aufgeheizt wird, wobei gleichzeitig ein hoher Aufheizdruck von etwa 530 mbar eingestellt
wird. Nach Erreichen der Zuchtungstemperatur, die sich im
20 übrigen im Vorratsbereich und im Kristallbereich geringfügig voneinander unterscheiden, so daß sich der für den Transport der SiC-Gasphasenkomponenten erforderliche Temperaturgradient
einstellt, wird der Druck im Tiegel dann auf einen erheblich niedrigeren Zuchtungsdruck von etwa 13 mbar eingestellt.

25 Ein weiteres Verfahren zur Sublimationszuchtung eines SiC-Einkristalls ist aus dem Aufsatz *Journal of Crystal Growth*, Vol. 115, 1991, Seiten 733 bis 739 bekannt. Auch bei diesem
Verfahren erfolgt ein Aufheizen des zur Zuchtung eingesetzten
30 Tiegels unter einem hohen Argongas-Druck von etwa 1000 mbar (= Atmosphärendruck). Sobald die gewünschte Zuchtungstemperatur erreicht ist, wird der Argongas-Druck auf den Zuchtungsdruck reduziert. Der Zuchtungsdruck kann bei diesem Sublimationsverfahren auch in der Zuchtungsphase noch variieren.
35 Der Zuchtungsdruck kann dabei Werte zwischen 1,33 mbar und 1000 mbar annehmen.

Auch in dem Übersichtsaufsatz *Electronics and Communications in Japan, Part 2, Vol. 81, No. 6, 1998, Seiten 8-17* wird ein Verfahren zur Sublimationszüchtung eines SiC-Einkristalls beschrieben, bei dem das Aufheizen unter einem hohen Druck von etwa 800 mbar erfolgt. Der hohe Druck ist notwendig, um eine Kristallisation bei einer niedrigen Temperatur, d.h. bei einer Temperatur unterhalb der eigentlichen Züchtungstemperatur, zu vermeiden. Die Kristallisation bei niedriger Temperatur würde andernfalls nämlich zur Bildung eines unerwünschten Polytyps führen.

Die bekannten Verfahren heizen somit allesamt den Tiegel zunächst unter hohem Aufheizdruck auf die gewünschte Züchtungstemperatur auf, um danach den Druck auf den erheblich niedrigeren Züchtungsdruck zu reduzieren. Es zeigt sich jedoch, daß bei diesen Verfahren die Kristallqualität des aufwachsenden SiC-Einkristalls beeinträchtigt werden und daraus insbesondere eine unerwünscht hohe Defektbildungsrate resultieren kann.

Die Aufgabe der Erfindung besteht nun darin, ein Verfahren der eingangs bezeichneten Art anzugeben, das ein verbessertes Ankeimen des aufwachsenden SiC-Einkristalls auf dem SiC-Keimkristall gewährleistet und damit auch eine höhere Kristallqualität des aufwachsenden SiC-Einkristalls ermöglicht. Insbesondere soll eine unkontrollierte Anlagerung von SiC-Gasphasenkomponenten an einer Kristallisationsoberfläche sicher vermieden werden.

Zur Lösung der Aufgabe wird ein Verfahren entsprechend den Merkmalen des Patentanspruchs 1 angegeben.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Sublimationszüchtung wenigstens eines SiC-Kristalls handelt es sich um ein Verfahren, bei dem

- a) ein Vorrat aus festem SiC in einen Vorratsbereich eines Tiegels und mindestens ein SiC-Keimkristall in minde-

stens einen Kristallbereich des Tiegels eingebracht werden,

b) der Tiegel während einer Startphase auf Züchtungsbedingungen gebracht wird,

5 c) der SiC-Einkristall während einer Züchtungsphase gezüchtet wird, indem das feste SiC des Vorrats zumindest teilweise sublimiert und in eine SiC-Gasphase mit SiC-Gasphasenkomponenten überführt wird, sowie die SiC-Gasphasenkomponenten zumindest teilweise zu dem SiC-Keimkristall transportiert und dort als aufwachsender SiC-Einkristall abgeschieden werden,

wobei der Tiegel während der Startphase

d) zunächst evakuiert und dann mit einem Schutzgas befüllt wird, bis im Tiegel ein Züchtungsdruck erreicht ist, sowie

15 e) zunächst auf eine Zwischentemperatur und dann in einer Aufheizphase ausgehend von der Zwischentemperatur mit einer Aufheizgeschwindigkeit von höchstens 20°C/min auf eine Züchtungstemperatur erhitzt wird.

20

Die Erfindung beruht dabei auf der Erkenntnis, daß sich bei dem bislang praktizierten Verfahren nach dem Stand der Technik die SiC-Gasphase am SiC-Keimkristall insbesondere während der Druckabsenkung auf den Züchtungsdruck nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem SiC-Keimkristall befindet. Dadurch kann es während der Druckabsenkung zu einer unkontrollierten Anlagerung von SiC-Gasphasenkomponenten an einer Kristallisationsoberfläche des SiC-Keimkristalls kommen. Dies kann sich ungünstig auf das zu Beginn des Züchtungsprozesses stattfindende Ankeimen des aufwachsenden SiC-Einkristalls auf dem SiC-Keimkristall auswirken.

30

Demgegenüber kann ein Ankeimen der SiC-Gasphasenkomponenten auf einer Kristallisationsoberfläche des SiC-Keimkristalls erheblich verbessert werden, indem das Aufheizen des Tiegels, des SiC-Keimkristalls und des SiC-Vorrats auf die Züchtungstemperatur im wesentlichen bereits bei dem später auch wäh-

35

rend der Zuchtungsphase vorgesehenen Zuchtungsdruck vorgenommen wird. Dadurch entfällt insbesondere das beim Stand der Technik übliche Absenken des Drucks nach Erreichen der Zuchtungstemperatur und auch das durch diese Druckabsenkung hervorgerufene unkontrollierte Anwachsen von SiC-Gasphasenkomponenten auf der Kristallisationsoberfläche des SiC-Keimkristalls. Durch ein langsames Aufheizen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von höchstens 20°C/min, vorzugsweise mit einer Aufheizgeschwindigkeit von höchstens 10°C/min, und einem bereits während dieser Aufheizphase eingestellten Zuchtungsdruck im Tiegel findet nämlich bereits während dieser Aufheizphase ein geringfügiges und kontrolliertes Ankeimen von SiC-Gasphasenkomponenten an der Kristallisationsoberfläche des SiC-Keimkristalls statt. Unter dem Zuchtungsdruck wird in diesem Zusammenhang stets der Gesamtdruck im Tiegel während der Zuchtung verstanden.

Durch die langsame Aufheizgeschwindigkeit bei gleichbleibendem Druck im Tiegel befinden sich die SiC-Gasphase und der SiC-Keimkristall praktisch immer nahe am thermodynamischen Gleichgewicht. Dadurch wird bereits zu diesem frühen Zeitpunkt eine gute Grundlage für den später während der Zuchtungsphase aufwachsenden SiC-Einkristall geschaffen. Das kontrollierte Ankeimen führt zu einer guten Verbindung zwischen dem SiC-Keimkristall und dem aufwachsenden SiC-Keimkristall. Die resultierende Verbindung ist praktisch frei von Störstellen, die ansonsten als Ausgangspunkt für die Bildung von Kristalldefekten dienen könnten. Der SiC-Einkristall wächst damit mit einer sehr hohen Kristallqualität auf.

30

Beim Stand der Technik wird demgegenüber ein Ankeimen während der Aufheizphase gezielt durch das in den Tiegel eingeleitete Schutzgas und durch den damit eingestellten hohen Druck unterdrückt. Der hohe Argongas-Druck verhindert dabei eine Diffusion der SiC-Gasphasenkomponenten zu dem SiC-Keimkristall, so daß ein Ankeimen praktisch unmöglich ist. Sobald der hohe Druck nach Erreichen der Zuchtungstemperatur auf den

erheblich niedrigeren Züchtungsdruck reduziert wird, setzt der Ankeimvorgang unmittelbar ein. Da die einzelnen SiC-Gasphasenkomponenten aber unterschiedliche Diffusionskonstanten in dem Argon-Gas aufweisen, gelangen sie nach Absenken des hohen Argongas-Drucks auch unterschiedlich schnell vom Vorrat zum SiC-Keimkristall. Vor dem SiC-Keimkristall bildet sich dann eine SiC-Gasphase aus, deren SiC-Gasphasenkomponenten nicht in der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration vorliegen. Damit läuft die beginnende Kristallbildung jedoch wesentlich unkontrollierter ab als bei Bedingungen, die sich nahe am thermodynamischen Gleichgewicht bewegen. Eine kontrollierte Beeinflussung des Ankeimens ist dann nicht möglich.

Besondere Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den abhängigen Unteransprüchen.

Vorteilhaft ist eine Ausgestaltung des Verfahrens, bei der die SiC-Gasphase, die sich am SiC-Keimkristall ausbildet, während der Startphase, und insbesondere während der Aufheizphase, so eingestellt wird, daß sie eine für ein beginnendes Kristallwachstum auf dem SiC-Keimkristall erforderliche Mindestkonzentration an SiC-Gasphasenkomponenten aufweist. Diese Einstellung kann dabei insbesondere über einen entsprechenden Temperaturverlauf innerhalb des Tiegels erreicht werden. Vorzugsweise werden dazu der Vorrat aus festem SiC und der SiC-Keimkristall auf verschiedene Temperatur gebracht, so daß sich ein geringer Temperaturgradient mit einem Temperaturgefälle zum SiC-Keimkristall hin einstellt.

Am SiC-Keimkristall stellt sich dann eine leicht übersättigte Konzentration der SiC-Gasphasenkomponenten ein. Dadurch wird einerseits ein unkontrolliertes Abdampfen insbesondere von Silicium aus dem SiC-Keimkristall verhindert und andererseits ein Aufwachsen von kristallinem Material auf dem SiC-Keimkristall mit einer hohen Wachstumsrate unterdrückt. Die geringe Übersättigung bewirkt lediglich ein schwaches Ankeimen auf

dem SiC-Keimkristall. Durch diese Maßnahme wird somit das bereits während der Aufheizphase erwünschte Ankeimen zusätzlich unterstützt.

- 5 Besonders günstig ist es, wenn ein Temperaturgradient zwischen dem Vorratsbereich mit dem Vorrat aus festem SiC und dem SiC-Keimkristall auf einen Wert von höchstens 20°C/cm eingestellt wird. Da während der Aufheizphase lediglich ein Ankeimen am SiC-Keimkristall in Gang gesetzt werden soll, ist
10 für die SiC-Gasphasenkomponenten nur eine geringe Transportrate hin zum SiC-Keimkristall erforderlich.

Dies kann man beispielsweise über eine sehr niedrige Temperaturdifferenz zwischen dem SiC-Vorrat und dem SiC-Keimkristall erreichen. Günstig für die prozeßtechnische Handhabbarkeit und die Reproduzierbarkeit ist es, wenn eine größere Temperaturdifferenz zwischen dem SiC-Vorrat und dem SiC-Keimkristall eingestellt wird und der der Gasfluß der SiC-Gasphasenkomponenten dann über konstruktive Maßnahmen im Tiegel,
15 die die Diffusionsgeschwindigkeit reduzieren und/oder den Strömungswiderstand erhöhen, wieder abgebremst wird. Mit beiden Methoden erhält man die gewünschte niedrige Transportrate.

25 Die Einstellung des gewünschten Temperaturgradienten zwischen dem Vorratsbereich und dem Kristallbereich kann gegebenenfalls über eine zweigeteilte und getrennt steuerbare Heizeinrichtung, die sich außerhalb des Tiegels befindet, erfolgen. Bei Bedarf kann die Heizeinrichtung auch mehr als zwei separate Teilheizeinrichtungen umfassen. Damit läßt sich der
30 Temperaturverlauf in der Tiegelinnenzone dann exakt steuern. Die Heizeinrichtung kann dabei vorzugsweise induktiv, jedoch auch als Widerstandsheizung ausgebildet sein.

35 Vorteilhaft ist eine weitere Ausführungsform, bei der die Aufheizgeschwindigkeit während der Aufheizphase ausgehend von einem Anfangswert verändert, insbesondere reduziert wird. Der

- Anfangswert der Aufheizgeschwindigkeit kann dabei bis zu 20°C/min betragen. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Aufheizgeschwindigkeit um so niedriger eingestellt wird, je mehr sich die Temperatur in der Tiegelinnenzone an die
- 5 letztendlich einzustellende Züchtungstemperatur annähert. Gegen Ende der Aufheizphase kann die Aufheizgeschwindigkeit dabei insbesondere nur noch einen Wert von höchstens 10°C/min, vorzugsweise von höchstens 1°C/min betragen.
- 10 In einer weiteren günstigen Variante wird die Aufheizgeschwindigkeit ausgehend von dem Anfangswert deshalb schrittweise mit zunehmender Dauer der Aufheizphase reduziert. Durch dieses langsame und insbesondere kontrollierte Annähern der Temperatur an die Züchtungstemperatur erreicht man, daß die
- 15 sich am SiC-Keimkristall einstellende SiC-Gasphase zu jedem Zeitpunkt der Aufheizphase fast im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem SiC-Keimkristall befindet. Die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht ist dabei gerade so groß, daß der erwünschte Ankeimprozeß zustande kommt. Eine Störung dieser Verhältnisse durch eine etwaige starke Druckveränderung
- 20 im Tiegel findet insbesondere gegen Ende der Aufheizphase nicht mehr statt. Der Züchtungsdruck wird nämlich üblicherweise zu Beginn der Aufheizphase oder auch schon vorher durch entsprechendes Befüllen des evakuierten Tiegels mit dem
- 25 Schutzgas eingestellt.

- Es ist jedoch auch möglich, die Aufheizgeschwindigkeit ausgehend von dem Anfangswert kontinuierlich zu reduzieren. Dies kann dann entweder mit einem konstanten Gradienten der Auf-
- 30 heizgeschwindigkeit oder nach einem anderen beliebigen, für die Abnahme der Aufheizgeschwindigkeit vorgegebenen Verlauf erfolgen. Generell ist es günstig, die Aufheizgeschwindigkeit umso stärker zu reduzieren, je mehr sich die Temperatur in der Tiegelinnenzone der endgültigen Züchtungstemperatur an-
- 35 nähert.

Bevorzugt ist eine weitere Ausführungsform des Verfahrens, bei der der gewünschte Zuchtungsdruck durch ein Befüllen mit mindestens einem der Schutzgase Argon (Ar), Helium (He) und Wasserstoff (H_2) eingestellt wird. Wasserstoff ist in diesem Zusammenhang ebenfalls als Schutzgas zu interpretieren. Der Zuchtungsdruck wird vorzugsweise auf einen Wert zwischen 1 und 20 mbar eingestellt. Dies wird durch eine entsprechende Steuerung der in den Tiegel eingeleiteten Gasmenge erreicht. Bei der Züchtung von α -SiC ist es günstig, wenn der Zuchtungsdruck eingestellt wird, bevor die Temperatur im Tiegel einen Wert von 1800°C , insbesondere von 1600°C überschreitet. Ansonsten ist jeder beliebige Zeitpunkt während der Startphase prinzipiell zur Einstellung des Zuchtungsdrucks geeignet.

Bis zu der genannten Temperatur von 1800°C ist die Sublimationsrate des Siliciumcarbids im Vorrat und am Keimkristall selbst im Vakuum oder bei einem nur sehr niedrigen Druck praktisch vernachlässigbar. Bis zu dieser Temperatur bildet sich somit noch keine nennenswerte SiC-Gasphase, so daß auch einem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen der SiC-Gasphase und dem SiC-Keimkristall noch keine entscheidende Bedeutung zukommt. Da die Sublimationsrate im Vakuum ab einer Temperatur von etwa 1600°C langsam zu steigen beginnt, kann es vorteilhaft sein, den Zuchtungsdruck bereits vor Erreichen von 1600°C einzustellen.

Als bevorzugte, im Verlauf der Aufheizphase einzustellende Züchtungstemperatur kommt ein Wert zwischen 2100°C und 2300°C in Frage. Dieser Bereich der Züchtungstemperatur ist in erster Linie für die Züchtung von α -SiC günstig. β -SiC wird dagegen üblicherweise bei einer niedrigeren Temperatur in der Größenordnung von etwa 1800°C gezüchtet. Da in der Tiegelinnenzone ein gewisser Temperaturverlauf mit zum Teil unterschiedlichen Temperaturwerten in den jeweiligen Tiegelbereichen, beispielsweise im Vorrats- und im Kristallbereich, vorliegt, wird unter der Züchtungstemperatur in diesem Zusammen-

hang eine über die Tiegelinnenzone gemittelte Temperatur verstanden.

Bei einer weiteren bevorzugten Variante wird die Zwischen-
5 temperatur, auf die der Tiegel während der Startphase erhitzt wird, auf einen Wert zwischen 1000°C und 1400°C eingestellt.

Bevorzugte Ausführungsbeispiele werden nunmehr anhand der
Zeichnung näher erläutert. Zur Verdeutlichung ist die Zeich-
10 nung nicht maßstäblich ausgeführt, und gewisse Merkmale sind schematisiert dargestellt. Im einzelnen zeigen:

Figur 1 eine Vorrichtung zur Sublimationszüchtung eines SiC-
Einkristalls mit Mitteln zur Temperatur- und Druck-
15 einstellung und

Figur 2 ein Diagramm mit einem Temperatur- und Druckverlauf
während deiner Startphase der Sublimationszüchtung.

Einander entsprechende Teile sind in den Figuren 1 und 2 mit
20 denselben Bezugszeichen versehen.

In Figur 1 ist eine Vorrichtung 100 zur Sublimationszüchtung
eines SiC-Einkristalls 32, der insbesondere in Form eines
Volumeneinkristalls aus α -SiC auf einem SiC-Keimkristall 31
25 aufwächst, in Schnittdarstellung gezeigt. Die Vorrichtung 100 umfaßt einen Tiegel 10 mit einer Tiegelinnenzone 11, die einen Vorratsbereich 12 und einen gegenüberliegenden Kristallbereich 13 enthält.

30 In dem Vorratsbereich 12 befindet sich ein Vorrat aus festem SiC 30, das sowohl aus einem kompakten SiC-Materialblock, insbesondere aus gesintertem SiC, oder auch aus pulverförmigem, polykristallinem SiC bestehen kann. In dem Kristallbereich 13 ist ein SiC-Keimkristall 31 angeordnet, auf den
35 der SiC-Einkristall 32 während der Sublimationszüchtung aufwächst. Eine momentane Wachstumsgrenze wird als Kristallisationsoberfläche 33 bezeichnet. Diese befindet sich zu Beginn

des Sublimationsprozesses noch an einer Oberfläche des SiC-Keimkristalls 31. Später stellt sie dann jeweils die Oberfläche des aufwachsenden SiC-Einkristalls 32 dar, an dem das Kristallwachstum stattfindet.

5

Außerhalb des Tiegels 10 befindet sich eine Heizeinrichtung 16, die im Ausführungsbeispiel von Figur 1 zweiteilig ausgebildet ist. Sie besteht aus einer ersten und zweiten Teilheizeinrichtung 16a bzw. 16b. Über die Heizeinrichtung 16
10 läßt sich die Tiegelinnenzone 11 erhitzen, so daß das feste SiC 30 des Vorrats sublimiert und in eine SiC-Gasphase mit SiC-Gasphasenkomponenten überführt wird.

Durch einen Diffusions- und einen Konvektionsprozeß werden
15 die SiC-Gasphasenkomponenten dann vom Vorratsbereich 12 zum Kristallbereich 13 transportiert. Dort wird ein Teil der SiC-Gasphasenkomponenten als aufwachsender SiC-Einkristall 32 auf dem SiC-Keimkristall 31 abgeschieden. Um den Transport und das Kristallwachstum zu unterstützen, wird über die Heizein-
20 richtung 16 ein leichtes Temperaturgefälle von etwa 5°C zwischen dem Vorratsbereich 12 und dem Kristallbereich 13 eingestellt. Die zweiteilige Ausführung der Heizeinrichtung 16 eignet sich für die Einstellung eines solchen Temperaturgradienten besonders gut.

25

Ein weiterer wichtiger Parameter für den Züchtungsprozeß ist der in der Tiegelinnenzone 11 herrschende Druck. Die Vorrichtung 100 enthält deshalb auch Evakuierungsmittel 40 sowie Gaszuführungsmittel 41, die über eine Zu-/Ableitung 42 mit
30 einem vakuumfesten Gefäß 20, in dem sich der Tiegel 10 befindet, verbunden sind. Da der Tiegel 10 nicht vollkommen dicht ist, folgen die Druckverhältnisse im Tiegel 10 denen im Inneren des vakuumfesten Gefäßes 20. Der Druck im Tiegel 10 läßt sich also über den im vakuumfesten Gefäß 20 einstellen.

35

Über die Evakuierungsmittel 40 wird das vakuumfeste Gefäß 20 und damit auch der Tiegel 10 evakuiert oder zumindest auf

eine Atmosphäre mit einem sehr niedrigen Restdruck in der Größenordnung von höchstens 10^{-3} mbar gebracht. Die Evakuierung erfolgt üblicherweise, solange sich die gesamte Vorrichtung 100 noch auf Raumtemperatur befindet. Sie kann
5 jedoch prinzipiell auch zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt werden. Die Gaszuführungsmittel 41 ermöglichen dann ein Befüllen des vakuumfesten Gefäßes 20 und des Tiegels 10 mit einem Schutzgas, im vorliegenden Fall mit Argon-Gas. Die dem vakuumfesten Gefäß 20 zugeführte und über die Gaszuführungsmittel 41 steuerbare Gasmenge bestimmt dann den Druck in
10 der Tiegelinnenzone 11.

Mit der Heizeinrichtung 16, den Evakuierungsmitteln 40 sowie den Gaszuführungsmitteln 41 können die für den Sublimations-
15 prozeß relevanten Züchtungsbedingungen, insbesondere eine entsprechende Züchtungstemperatur T1 und ein entsprechender Züchtungsdruck P1 in der Tiegelinnenzone 11, eingestellt werden. Darüber hinaus läßt sich auch ein definiertes Temperaturgefälle innerhalb des Tiegels 10 einstellen.

20 Für ein Kristallwachstum mit sehr hoher Qualität ist nun die Kontrolle der Züchtungsbedingungen nicht nur während einer eigentlichen Züchtungsphase 80, sondern auch schon vorher entscheidend. In Figur 2 ist daher ein Diagramm mit einem
25 Temperaturverlauf 50 (durchgezogene Linie) und einem Druckverlauf 60 (gestrichelte Linie) während einer der Züchtungsphase 80 vorgeschalteten Startphase 70 dargestellt. In dem Diagramm sind auf der Abszisse eine Zeit t, auf der linken Ordinate eine (Tiegel-)Temperatur T und auf der rechten
30 Ordinate ein (Tiegel-)Druck P jeweils in willkürlichen Einheiten aufgetragen.

Die Startphase 70 beinhaltet insbesondere eine Aufheizphase 71, während der der Tiegel 10 auf seine endgültige Züchtungstemperatur T1 aufgeheizt wird. Ausgangspunkt der Aufheizphase
35 71 ist eine Zwischentemperatur T0, die einen Wert von beispielsweise 1200°C annehmen kann. Die Zwischentemperatur T0

wird während der Startphase 70 zu einem in dem Diagramm von Figur 2 nicht dargestellten früheren Zeitpunkt eingestellt.

Eine Aufheizgeschwindigkeit wird während der Aufheizphase 71 um so stärker reduziert, je näher sich die Temperatur T im Tiegel 10 der Züchtungstemperatur T1 annähert. Der Temperaturverlauf 50 enthält deshalb während der Aufheizphase 71 Bereiche 51, 52, 53 und 54 mit jeweils zumindest annähernd konstanter Aufheizgeschwindigkeit. Im ersten Bereich 51 liegt die Aufheizgeschwindigkeit bei etwa 10°C/min, im zweiten Bereich 52 bei etwa 5°C/min, im dritten Bereich 53 bei etwa 2°C/min und im vierten Bereich 54 bei etwa 1°C/min. Eine andere Stückelung des Verlaufs der Aufheizgeschwindigkeit ist jedoch ebenso möglich.

Der neben dem Temperaturverlauf 50 ebenfalls eingetragene Druckverlauf 60 ist in dem Diagramm von Figur 2 mit gestrichelter Linie dargestellt. Ausgangspunkt für den Druckverlauf 60 im Tiegel 10 ist ein Restdruck P0, der durch eine Evakuierung des vakuumfesten Gefäß 20 und des Tiegels 10 eingestellt wird. Die Evakuierung findet dabei zu einem im Diagramm nicht dargestellten Zeitpunkt statt, zu dem sich der Tiegel 10 noch auf Raumtemperatur befindet. Zu Beginn der Aufheizphase 71 wird das vakuumfeste Gefäß 20 dann mit Argon-Gas befüllt, so daß sich auch die Druckverhältnisse im Tiegel 10 entsprechend verändern. Der Druck P im Tiegel 10 steigt dadurch vom Restdruck P0 auf den Züchtungsdruck P1, der dann für die verbleibende Zeitdauer der Aufheizphase 71 und auch während der anschließenden Züchtungsphase 80 im wesentlichen konstant gehalten wird.

Entscheidend für die Prozeßführung während der Startphase 70 ist zum einen das langsame Aufheizen auf die Züchtungstemperatur T1 mit schrittweise reduzierter Aufheizgeschwindigkeit sowie das Einstellen des Züchtungsdrucks P1 bereits während der Aufheizphase 71. Damit setzt noch in der Aufheizphase 71 ein leichtes Ankeimen am SiC-Keimkristall 31 ein. In der fol-

genden Zuchtungsphase 80 wächst der SiC-Einkristall 32 dann aufgrund dieser Maßnahme mit sehr guter Kristallqualität auf den SiC-Keimkristall 31 auf. Das Ankeimen in der Aufheizphase 71 führt nämlich zu einem besonders störungsfreien Übergang
5 zwischen dem SiC-Keimkristall 31 und dem SiC-Einkristall 32.

Die Vorrichtung 100 ist im Ausführungsbeispiel von Figur 1 nur zur Züchtung eines einzigen SiC-Einkristalls 32 ausgelegt. Dies bedeutet jedoch keine Einschränkung, denn die
10 Vorrichtung 100 und das zugrunde liegende Verfahren lassen sich ohne weiteres auch für eine Züchtung mehrerer SiC-Einkristalle einsetzen.

Der Polytyp des gezüchteten SiC-Einkristalls 32 ist prinzipiell beliebig. Mit dem Verfahren lassen sich alle gängigen SiC-Polytypen wie z.B. 4H-SiC, 6H-SiC oder 15R-SiC herstellen. Auch kubisches SiC vom 3C-SiC-Polytyp kann gezüchtet werden.

20 Wenn als SiC-Keimkristall 31 ein fehlorientierter SiC-Keimkristall mit einer stufenförmig strukturierten Oberfläche verwendet wird, kann sich dies ebenfalls günstig auf das Ankeimen auswirken. Die Stufen des fehlorientierten SiC-Keimkristalls bieten nämlich bevorzugte Ausgangspunkte für
25 den Ankeimprozeß, der dadurch definierter ablaufen kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Sublimationszüchtung wenigstens eines SiC-Einkristalls (32), bei dem

- 5 a) ein Vorrat aus festem SiC (30) in einen Vorratsbereich (12) eines Tiegels (10) und mindestens ein SiC-Keimkristall (31) in mindestens einen Kristallbereich (13) des Tiegels (10) eingebracht werden,
- 10 b) der Tiegel (10) während einer Startphase (70) auf Züchtungsbedingungen gebracht wird,
- c) der SiC-Einkristall (32) während einer Züchtungsphase (80) gezüchtet wird, indem das feste SiC (30) des Vorrats zumindest teilweise sublimiert und in eine SiC-Gasphase mit SiC-Gasphasenkomponenten überführt wird,
- 15 sowie die SiC-Gasphasenkomponenten zumindest teilweise zu dem SiC-Keimkristall (31) transportiert und dort als aufwachsender SiC-Einkristall (32) abgeschieden werden, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Tiegel (10) während der Startphase (70)
- 20 d) zunächst evakuiert und dann mit einem Schutzgas befüllt wird, bis im Tiegel (10) ein Züchtungsdruck (P1) erreicht ist, sowie
- e) zunächst auf eine Zwischentemperatur (T0) und dann in einer Aufheizphase (71) ausgehend von der Zwischentemperatur (T0) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von höchstens 20°C/min auf eine Züchtungstemperatur (T1) erhitzt wird.
- 25

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -

30 k e n n z e i c h n e t , daß während der Startphase (70) in der am SiC-Keimkristall (31) herrschenden SiC-Gasphase eine Mindestkonzentration an SiC-Gasphasenkomponenten eingestellt wird, ab der ein Kristallwachstum auf dem SiC-Keimkristall (31) beginnt.

35

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß während der Aufheizphase

(71) zwischen dem Vorratsbereich (12) und dem SiC-Keimkristall (32) einen Temperaturgradienten von höchstens $20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ eingestellt wird.

5 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufheizgeschwindigkeit während der Aufheizphase (71) ausgehend von einem Anfangswert auf einen Wert von höchstens $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ reduziert wird.

10

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufheizgeschwindigkeit während der Aufheizphase (71) ausgehend von einem Anfangswert schrittweise reduziert wird.

15

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der evakuierte Tiegel (10) mit mindestens einem der Schutzgase Argon, Helium und Wasserstoff befüllt wird.

20

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Züchtungsdruck (P_1) auf einen Wert zwischen 1 und 20 mbar eingestellt wird.

25

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Züchtungstemperatur (T_1) auf einen Wert zwischen 2100°C und 2300°C eingestellt wird.

30

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Tiegel (10) während der Startphase (70) auf eine Zwischentemperatur (T_0) von zwischen 1000°C und 1400°C erhitzt wird.

1/1

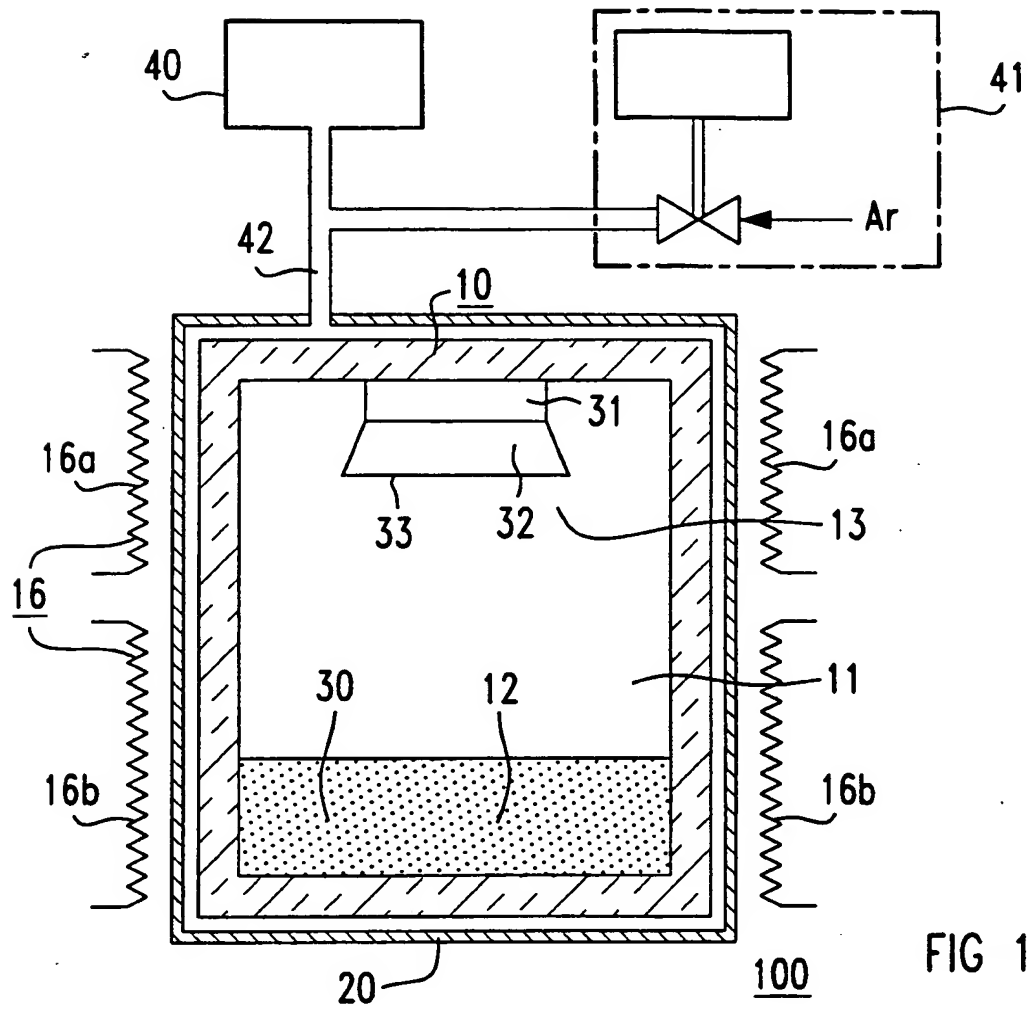


FIG 1

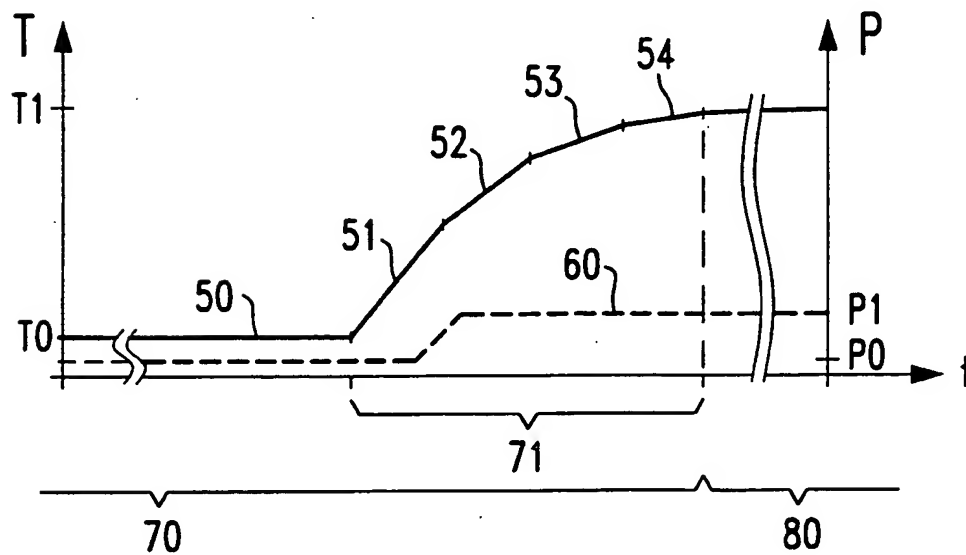


FIG 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/02174

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C30B23/00 C30B29/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30 June 1999 (1999-06-30) & JP 11 060390 A (DENSO CORP), 2 March 1999 (1999-03-02) abstract	1
A	EP 0 389 533 B (UNIV NORTH CAROLINA) 11 September 1996 (1996-09-11) cited in the application example 1	1
	--- -/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 October 2000

Date of mailing of the international search report

24/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cook, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 00/02174

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WOO SIK YOO ET AL: "BULK CRYSTAL GROWTH OF 6H-SIC ON POLYTYPED-CONTROLLED SUBSTRATES THROUGH VAPOR PHASE AND CHARACTERIZATION"</p> <p>JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, NL, NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO. AMSTERDAM, vol. 115, no. 1 / 04, 2 December 1991 (1991-12-02), pages 733-739, XP000322885</p> <p>ISSN: 0022-0248</p> <p>cited in the application</p> <p style="text-align: center;">---</p>	
A	<p>DE 32 30 727 A (SIEMENS AG)</p> <p>23 February 1984 (1984-02-23)</p> <p>cited in the application</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/02174

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 11060390 A	02-03-1999	NONE	
EP 0389533 B	03-10-1990	US 4866005 A CA 1331730 A DE 3855539 D DE 3855539 T EP 0389533 A EP 0712150 A JP 3501118 T KR 9708332 B WO 8904055 A US RE34861 E	12-09-1989 30-08-1994 17-10-1996 23-01-1997 03-10-1990 15-05-1996 14-03-1991 23-05-1997 05-05-1989 14-02-1995
DE 3230727 A	23-02-1984	JP 1591363 C JP 59054697 A JP 63057400 B	30-11-1990 29-03-1984 11-11-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internr. altes Aktenzeichen

PCT/DE 00/02174

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C30B23/00 C30B29/36

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C30B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30. Juni 1999 (1999-06-30) & JP 11 060390 A (DENSO CORP), 2. März 1999 (1999-03-02) Zusammenfassung ---	1
A	EP 0 389 533 B (UNIV NORTH CAROLINA) 11. September 1996 (1996-09-11) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 --- -/--	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cook, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WOO SIK YOO ET AL: "BULK CRYSTAL GROWTH OF 6H-SIC ON POLYTYPE-CONTROLLED SUBSTRATES THROUGH VAPOR PHASE AND CHARACTERIZATION"</p> <p>JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH,NL,NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO. AMSTERDAM, Bd. 115, Nr. 1 / 04, 2. Dezember 1991 (1991-12-02), Seiten 733-739, XP000322885 ISSN: 0022-0248 in der Anmeldung erwähnt ---</p>	
A	<p>DE 32 30 727 A (SIEMENS AG) 23. Februar 1984 (1984-02-23) in der Anmeldung erwähnt -----</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/02174

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 11060390 A	02-03-1999	KEINE	
EP 0389533 B	03-10-1990	US 4866005 A	12-09-1989
		CA 1331730 A	30-08-1994
		DE 3855539 D	17-10-1996
		DE 3855539 T	23-01-1997
		EP 0389533 A	03-10-1990
		EP 0712150 A	15-05-1996
		JP 3501118 T	14-03-1991
		KR 9708332 B	23-05-1997
		WO 8904055 A	05-05-1989
		US RE34861 E	14-02-1995
DE 3230727 A	23-02-1984	JP 1591363 C	30-11-1990
		JP 59054697 A	29-03-1984
		JP 63057400 B	11-11-1988